Über Jackson und Menke's Methode der Bereitung des Borneols aus Campher.

Von **J. Kachler** und **F. V. Spitzer.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

Vor Kurzem haben die Herren Loring Jackson und A. E. Menke[1] eine neue Methode der Darstellung von Borneol aus Campher veröffentlicht, welche in Folgendem besteht: „Campher (10 Grm.) wird in der zehnfachen Menge gewöhnlichen Alkohol aufgelöst und ein Drittel mehr als die berechnete Menge Natrium (4 Grm.), in Stücken von circa 1 Grm. allmälig hinzugefügt; nach beendigter Reaction wird der Alkohol zur Hälfte abdestillirt, im Rückstande durch Wasserzusatz das Borneol abgeschieden und aus möglichst wenig Alkohol umkrystallisirt. Das erhaltene Product schmilzt bei 197 °C. und besitzt den Geruch und die Zusammensetzung des Borneols. 10 Grm. Campher sollen auf diese Weise 9·4 Grm. rohes Borneol d. i. 94% der theoretisch berechneten Menge geben und der Process nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O + H_2 = C_{10}H_{18}O$$

verlaufen."

Abgesehen von der raschen und bequemen Ausführbarkeit wäre diese neue Methode in theoretischer Beziehung von Wichtigkeit, denn danach würde der Campher direct durch Einwirkung von Wasserstoff, aus Alkohol und Natrium entwickelt, in Borneol übergeführt werden können, während bisher ähnliche Versuche erfolglos blieben.

Es interessirte uns, diese neue Methode kennen zu lernen, und wir haben diesbezügliche Versuche genau nach den betreffenden Angaben ausgeführt, jedoch sind wir nicht in der Lage, die oben erwähnten Resultate zu bestätigen.

---

[1] Amer. chem. Jour. S. 270—271; im Auszuge Berl. Ber. 1883, 2930.

I. Versuch. 10 Grm. Campher wurden in 100 Grm. gewöhnlichen 94% Alkohol gelöst und 4 Grm. Natrium in Stücken von $1/2$ bis 1 Grm. allmälig zugefügt, wobei dasselbe ziemlich rasch unter Erwärmung und Gasentwicklung verschwand. Von der klaren, schwach gelblch gefärbten Lösung wurde der Alkohol zur Hälfte abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Die dabei abgeschiedene, weisse krystallinische Masse abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und hierauf zwischen Leinwand gepresst, betrug 9 Grm. Nach dem Umkrystallisiren aus möglichst wenig warmem Alkohol wurde die Hauptmenge der Substanz als erste Krystallisation durch Absaugen und Waschen mit etwas kaltem Alkohol von der Mutterlauge getrennt, während man die Letztere vollständig eintrocknen liess; beide Krystallfractionen wurden sublimirt.

Der zuerst aufgefangene Theil der Hauptmenge zeigte den Schmelzpunkt von 181°C. und besass entschiedenen Geruch nach Campher; das folgende Sublimat schmolz bei 182 bis 183°C. und erinnerte in seinem Geruche zugleich an Campher und Borneol. Die sublimirte zweite Krystallfraction schmolz bei 183 bis 184°C. und hatte ebenfalls den Geruch eines Gemenges von Campher und Borneol.

II. Versuch. Der Vorhergehende wurde der Controle wegen wiederholt; das aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällte Product jedoch direct fractionirt sublimirt. Die erste Fraction schmolz bei 180 bis 181° und roch nach Campher; die zweite verhielt sich gleich, während die dritte Fraction den Schmelzpunkt von 185°C. zeigte und zugleich nach Campher und Borneol roch.

Offenbar sind die erhaltenen Producte Gemenge von Borneol und Campher, denn der Schmelzpunkt von Borneol wurde unter denselben Verhältnissen bei 199·5°C. (uncorr.) und der des Camphers bei 176°C. (uncorr.) gefunden. Eine Verbrennungsanalyse wurde nicht ausgeführt, da in einem solchen Falle die Resultate derselben nicht massgebend erscheinen:

	$C_{10}H_{16}O$	$C_{10}H_{18}O$	Jackson und Menke. Gefunden
C	78·94	77·92	78·07
H	10·53	11·69	11·98

III. Versuch. Um uns zu überzeugen, dass nicht etwa die bei der Einwirkung des Natriums auf die alkoholische Campherlösung freiwerdende Wärme der vollständigen Umwandlung des Camphers in Borneol hinderlich sei, haben wir eine Operation unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung, durch Eintragen kleiner Natriummengen und unter sorgfältiger Kühlung ausgeführt.

Ohne wie früher von der Lösung den Alkohol theilweise abzudestilliren, wurde mit Wasser gefällt und die abgeschiedene Substanz aus wenig Alkohol umkrystallisirt und dann sublimirt. Von der zuerst auskrystallisirten Hauptmenge zeigte das erste Sublimat entschiedenen Camphergeruch und den Schmelzpunkt von 179°C., das zweite den von 179 bis 180°, das dritte ebenfalls den von 179 bis 180°C., während die sublimirte zweite Krystallfraction bei 181 bis 182°C. schmolz. Mithin wurde auch auf diese Weise kein reines Borneol erhalten.

Dass die Bildung eines solchen nach dieser neuen Methode nicht erfolgen kann, geht schon aus dem Umstande hervor, dass der grösste Theil des bei der Operation durch Natrium entwickelten Wasserstoffes als solcher entweicht. Wir haben dies aus folgenden Versuchen ersehen können:

5 Grm. Campher wurden in 50 Grm. gewöhnlichen Alkohol gelöst und in einem passenden Apparate, der das Auffangen des entwickelten Gases gestattete, eine genau gewogene Menge Natrium 1·330 Grm. mittelst eines umkippbaren Eimerchens eingetragen. Das aufgefangene Gasvolum [1] betrug 569 Cc. bei 14°C. und 762 Mm. atmosphärischen Druck; oder 0·0479 Gr. H. Da nun die angewandten 1·330 Gr. Na im Stande sind 0·0578 Gr. H zu entwickeln, so ergibt sich, dass 82·8% des gesammten Wasserstoffes aufgefangen wurden und natürlich ausser Wirkung blieben.

Ein zweiter Versuch in derselben Weise mit 5 Gr. Campher, 59 Gr. Alkohol und 0·9490 Gr. Natrium angestellt, lieferte 266 Cc. Gas bei 14°C. und 760·5 Mm. Druck, das ist also 0·02232 Gr. H. Dem angewandten Natrium entsprechen 0·04126 Grm. H, so dass

[1] Das aufgefangene Gasvolum ist gleich dem Volum des entwickelten Wasserstoffes, da das Gasvolum des Apparates vor und nach dem Versuche das gleiche war.

in diesem Falle 54·1% des gesammten Wasserstoffes nicht zur Wirkung gelangten.

Um zu sehen ob der Apparat eine besondere Fehlerquelle einschliesse, wurden 50 Gr. Alkohol mit 0·9965 Gr. Natrium jedoch ohne Campher in gleicher Weise behandelt. Das entwickelte Gas betrug 510 Cc. bei 14°C. und 760·2 Mm. Druck, das ist 0·0428 Gr. H statt den berechneten 0·04332 Gr.; es wurden 98·78% also nahezu sämmtlicher Wasserstoff aufgefangen.

Aus diesen Resultaten geht nun weiter hervor, dass die einzelnen Operationen ungleich verlaufen, dass dabei immer nur ein Theil des durch Natrium entwickelten Wasserstoffes zur Wirkung gelangt, und dass demnach der angewandte Campher nicht vollständig nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O + H_2 = C_{10}H_{18}O$$

umgesetzt werden kann.

Eine Trennung des Borneols vom Campher ist nicht leicht durchführbar; um jedoch die Quantität des bei einem solchen Versuche entstandenen Borneols zu bestimmen, haben wir das Rohproduct (Gemenge von Borneol und Campher) durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Chloride übergeführt. Borneol liefert damit Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$[1] Schmelzpunkt 157°C., während Campher Campherdichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$[2] Schmelzpunkt 155 bis 156°C. bildet.

Nach den Bedingungen des ersten Versuches wurden aus 10 Grm. Campher 9 Grm. des Gemenges von Borneol und Campher erhalten und dasselbe in einem Kolben, der 27 Grm. Phosphorchlorid enthielt, allmälig unter Kühlung mit Eiswasser eingetragen. Nach zehntägigem Stehen war noch eine kleine Menge Phosphorchlorid unverändert geblieben und nun wurde das Ganze mit viel Wasser behandelt. Die ausgeschiedene weisse, weiche Masse nach dem Waschen mit Wasser zwischen Leinwand und Papier gepresst, betrug 10 Grm. Dieselbe wurde in absolutem Äther gelöst, die Lösung mittelst Chlorcalcium getrocknet, von diesem durch Filtriren getrennt und nochmals mit salpetersaurem

---

[1] J. Kachler, Annal. d. Chem. 164, 77.

[2] F. V Spitzer Sitzungsber. d. k. Akad. 1878.

Kalk längere Zeit stehen lassen. Nachdem aus der abfiltrirten Lösung der Äther durch ein schwach angeheiztes Wasserbad vollständig entfernt war, blieb eine weisse, krystallinische Substanz zurück, die den Schmelzpunkt von 150°C. (uncorr.) zeigte. Die längere Zeit in einer Glocke über Chlorcalcium gestandene Verbindung ergab bei einer, nach der Methode von Carius ausgeführten Chlorbestimmung folgendes Resultat:

0·2216 Grm. gaben 0·2839 Grm. Ag Cl.

	Gefunden	Berechnet	
		$C_{10}H_{17}Cl$	$C_{10}H_{16}Cl_2$
Cl	31·69	20·58	34·29%

Aus diesem gefundenen Chlorgehalte berechnet sich, dass die analysirte Substanz aus 18·96% Borneolchlorid und 81·04% Campherdichlorid besteht; daraus ergibt sich weiterhin, dass das ursprüngliche Product 22·8% Borneol und 77·2% unveränderten Campher enthält.

Fassen wir die Ergebnisse dieser Versuche zusammen, so geht hervor, dass bei der Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung von Campher nur ein Theil des letzteren in Borneol umgewandelt wird und da in diesem Falle eine Trennung der beiden Substanzen kaum durchführbar ist, so erweist sich die neue von Jackson und Menke vorgeschlagene Methode zur Darstellung von Borneol am Campher nicht geeignet.

Schliesslich wollen wir noch hervorheben, dass es uns fraglich erscheint, ob überhaupt der Wasserstoff, welcher aus Alkohol durch Natrium entwickelt wird, den Campher in Borneol umwandelt; wir glauben vielmehr, dass ein Theil des Natriums so wie in einem, für dieses indifferenten Lösungsmittel, auf Campher in der gewöhnlichen Weise (Baubigny's Methode) wirkt, indem es darin Wasserstoff ersetzt und zugleich Borneolnatrium bildet.